

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
17. JANUAR 1957

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 956 535

KLASSE 22f GRUPPE 10

INTERNAT. KLASSE C 09c ———

P 8126 IVa/22f

Honoré Thibon und Henri Mathieu, Gardanne, Bouches du Rhône
(Frankreich)
sind als Erfinder genannt worden

Péchiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques,
Paris

Verfahren zur Herstellung tonerdehaltiger Pigmente

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. August 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 19. Juli 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. Dezember 1956

Die Priorität der Anmeldungen in Frankreich vom 9. August und 5. Oktober 1951
ist in Anspruch genommen

Die Erfindung betrifft die Herstellung von
mittels Adsorption von Farbstoffen durch Tonerde
erhältlichen Pigmenten, die neben der Verwendung
für beispielsweise Anstrichfarben, Lacke, Druck-
5 farben usw. in erster Linie als färbender Zusatz zu
Kunst- oder Naturharzen dienen sollen.

Insbesondere für letzteren Zweck ist ein verhält-
nismäßig genau definierter Wassergehalt des Zu-
satzstoffes Vorbedingung, der zwar nicht zu hoch,
10 jedoch auch nicht allzu gering sein darf.

Auch eine entsprechende Feinheit des Tonerde-
trägers ist von besonderem Vorteil. Es hat sich ge-

zeigt, daß eine feinkristalline Struktur der Tonerde zu besonders brauchbaren Adsorptionspigmenten führt.

Die Verwendung von Aluminiumoxyd in Gestalt
von durch Erhitzen entwässertem Bauxit als Bei-
mischung zu Anstrichfarben und Lacken wurde
schon früher vorgeschlagen, wobei auch die Mög-
lichkeit erwähnt wurde, dem Tonerdeträger Pflan-
zen- oder Teerfarbstoffe einzuverleiben, wodurch
20 der Farbton des Bauxits verändert wird. Da jedoch
der natürliche Bauxit fast immer durch Eisenoxyd
u. dgl. mehr oder weniger gefärbt ist, lassen sich so

15

20

nur schwer reine Farbtöne erzielen. Außerdem fehlt den früheren Vorschlägen die Erkenntnis, daß der Gehalt des Tonerdeträgers an Hydratwasser in recht engen Grenzen gehalten werden muß, um zu einem Pigment zu gelangen, das insbesondere als Zusatz zu Kunst- und Naturharzen brauchbar ist. Es entspricht dem damaligen Stand der Technik (1924), an eine solche Möglichkeit nicht zu denken und deshalb die Vorschrift so weit zu halten, daß die danach herstellbaren Produkte meist zu dem neuerdings vorgesehenen Zweck nicht verwendet werden können. Die nach den früheren Verfahren erhaltenen Pigmente verteilen sich schlecht in den verschiedenen plastischen Massen, und ihre Verwendung führt gewöhnlich zum »Wandern« des Farbstoffs, d. h. zum Diffundieren des Farbstoffs aus dem Pigment in die plastische Masse.

Es ist nun überraschenderweise gelungen, Pigmente auf Tonerdebasis herzustellen, die, abgesehen von ihren reinen Farbtönen, bei Verwendung als Zusatz zu plastischen Massen bzw. Kunststoffen niemals zu Fehlresultaten führen. Ein »Wandern« findet nicht statt, und die Anwendung der Pigmente ist besonders einfach.

Die der Erfindung zugrunde liegende Erkenntnis besteht darin, daß als Träger für den Farbstoff eine reine Tonerde verwendet werden muß, deren Gehalt an Hydratwasser in ganz bestimmten Grenzen liegt. Nur auf diese Weise besteht Gewähr, daß man zu Pigmenten kommt, die für die Kunststoffindustrie brauchbar sind, darüber hinaus aber auch bei Verwendung in Anstrichfarben und Lacken gewisse Vorteile (bessere Mischbarkeit, reine Farben) bieten.

Erfindungsgemäß wird für die Adsorption der Farbstoffe unvollständig dehydratisierte Tonerde angewandt, die mindestens 0,5%, vorzugsweise mindestens 1% Hydratwasser enthält.

Die zur Herstellung der Pigmente zu verwendende Tonerde läßt sich erfindungsgemäß durch Erhitzen des Aluminiumoxydhydrats erhalten; Temperatur und Dauer des Erhitzens werden so geregelt, daß das erhaltene Produkt vorzugsweise — falls das Ausgangsmaterial ein Monohydrat des Aluminiumoxyds ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ist — 1 bis 12 Gewichtsprozent oder — falls man von einem höher hydratisierten Ausgangsprodukt ausgeht — 1 bis 18 Gewichtsprozent Wasser enthält. Gemäß der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, das Erhitzen bei Temperaturen unter 575°, vorzugsweise zwischen 200 und 550°, durchzuführen.

Obwohl das Verfahren auf alle hydratisierten Tonerden anwendbar ist, welche Struktur und Kristallgröße sie auch immer aufweisen mögen, sind Tonerden bevorzugt, die in möglichst feinkristallisierter Form vorliegen.

Zur Herstellung gefärbter Füllstoffe für plastische Massen eignet sich daher am besten das Tonerdetrihydrat, das in Form submikroskopischer Kristalle vorliegt, deren größter Durchmesser zwischen 50 und 500 m μ liegt sowie das durch Dehydratisieren dieses Trihydrats im wäßrigen Medium gebildete Monohydrat. Dabei weist das

Monohydrat den zusätzlichen Vorteil auf, daß es zu Pigmenten führt, die bei gleichem Farbstoffgehalt eine intensivere Färbekraft zeigen.

Wenn das Tonerdehydrat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Erwärmen unvollständig dehydratisiert ist, wird die erhaltene Tonerde mit dem oder den Farbstoffen zusammengebracht, die man darauf zu fixieren wünscht. Dieser Vorgang wird auf bekannte Weise im flüssigen Medium durchgeführt, wobei der Farbstoff entweder in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert ist. Die mit Farbstoff beladene Tonerde wird dann getrocknet.

Wird das Färben der Tonerde in wäßriger Lösung durchgeführt, so ist es empfehlenswert, die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung auf den pH-Wert einzustellen, bei dem die Fixierung des Farbstoffes am besten verläuft.

Im übrigen kann es, je nach der Natur des Farbstoffes, wünschenswert sein, das Färben der Tonerde in der Wärme oder in der Kälte durchzuführen.

Die erfindungsgemäß zu erzeugenden Pigmente können mit Hilfe von unter sich sehr verschiedenen bzw. verschiedenen Klassen angehörenden Farbstoffen hergestellt werden. Einige davon seien, lediglich als Beispiele und ohne irgendwelchen einschränkenden Charakter, im folgenden aufgeführt: Indigosol-Grün IB (Schwefelsäureester der Leukoverbindung von Bz-2-Bz-2'-Dimethoxydibenzanthron), Indigosol-Goldgelb IRK (Schwefelsäureester der Leukoverbindung von Dibrom-3, 4, 8, 9-dibenzpyrenchinon-5, 10), Indigosol-Braun IRRD (Schwefelsäureester der Leukoverbindung von 6, 6'-Dichlor-4, 4'-Dimethylthioindigo), Chromocitronin R (Nr. 441 des britischen Farbindex Bradford, 1924 und 1928), Ecarlate Foulon DH (Nr. 443 des britischen Farbindex), Rhodamin B (Nr. 749 des britischen Farbindex), Eosin DWC (Nr. 768 des britischen Farbindex), verschiedene Aluminiumfarben usw.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen, gefärbten Pigmenten besitzt die darin enthaltene Tonerde nach dem bei vorzugsweise etwa 100° bis zur Gewichtskonstanz durchgeführten Trocknen genau denselben Wassergehalt wie die zu ihrer Herstellung benützte Tonerde. Insofern enthält also in den nach der vorzugsweise angewandten Arbeitsweise hergestellten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Pigmenten die Tonerde mehr als 1% und weniger als 18% Wasser. Ebenso finden sich die meisten anderen charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Tonerde in diesen Pigmenten wieder.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Pigmente sind für viele verschiedene Zwecke verwendbar, so für Anstrichfarben aller Art, Druckfarben usw. und insbesondere als Zusatz zu plastischen Massen, beispielsweise Kunststoffen auf Vinyl-, Akrylsäure- und Styrolbasis sowie deren Mischpolymerisaten usw., in denen sie sich gut verteilen und kein »Wandern« des Farbstoffs verursachen. Die Pigmente können auch mit Vorteil für Gummi verwendet werden, voraus-

gesetzt, daß der in ihnen enthaltene Farbstoff gegen das Vulkanisieren widerstandsfähig ist.

Selbstverständlich ist das Verfahren nach der Erfindung ebenso wertvoll für die Herstellung gemischter Pigmente, die neben der Tonerde andere zum Fixieren der Farbstoffe geeignete Stoffe enthalten.

Die folgenden Beispiele ergänzen die vorstehende Beschreibung, ohne selbstverständlich den Umfang der Erfindung irgendwie einzuschränken.

Beispiel 1

Ein sehr feinkörniges Tonerdetrihydrat wurde auf folgende Weise hergestellt: Die der Zersetzung zu unterwerfende Natriumaluminatlauge enthielt im Liter 150 g Na_2O und 140 g Al_2O_3 . Es wurden ihr pro Liter 2,15 g (berechnet auf Al_2O_3) eines Gels zugefügt, das dadurch gewonnen worden war, daß man in einen mechanisch gerührten Behälter zugleich eine verdünnte Lösung von Natriumaluminat (10 g Na_2O pro Liter) und Schwefelsäure von 8° Bé einlaufen ließ, wobei man während der Dauer dieses Vorgangs einen pH -Wert von 4,75 aufrechterhielt, und daß man dann den erhaltenen Niederschlag auf der Filterpresse abschied und wusch.

Die Zersetzung der Aluminatlauge wurde mit Hilfe eines Kunstgriffes durchgeführt, der darin besteht, daß man einleitend nur einen Teil der zu behandelnden Lauge (z. B. ein Zehntel) der Reaktion zuführt, und dann, nach einigen Stunden Röhren, die zu einer wirkungsvollen Zersetzung führen, fortlaufend auf kontinuierliche Weise den Rest der Lauge zugeibt.

Die bei 25° durchgeführte Zersetzung dauerte auf diese Weise im ganzen 2 Tage. Das erhaltene Hydrat wies nach Trocknen bei 100° eine scheinbare Dichte von 0,110 und eine spezifische Oberfläche von 14 m²/g auf. Das Erhitzen des Tonerdetrihydrats wurde 2 Stunden lang bei 430° durchgeführt.

Die so erhaltene Tonerde wies eine spezifische Oberfläche von ungefähr 250 m²/g auf; sie wurde mit Indigosol-Grün IB auf folgende Weise gefärbt: 100 Gewichtsteile Tonerde wurden bei 20° in 1000 Teile einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 10 Teilen Farbstoff und 2 Teilen 80%iger Ameisensäure eingebracht. Nachdem das Gemisch 5 Minuten sich selbst überlassen worden war, wurden 2 Teile Natriumnitrit zugegeben und 5 Minuten gerührt, worauf 10 Teile Schwefelsäure von 66° Bé zugefügt und das Reaktionsgemisch weitere 15 Minuten sich selbst überlassen wurde. Dann wurde das Färbbad mit kaltem Wasser im Überschuß verdünnt und abfiltriert. Nach Waschen und Trocknen enthielt die gefärbte Tonerde ungefähr 10% Farbstoff. Sie wurde als Zusatz zu einem Polyvinylchloridkunststoff verwendet. Hierzu wurde 1 Gewichtsteil mit 60 Teilen Polyvinylchlorid, 20 Teilen Octylphthalat, 10 Teilen Butylphthalat, 10 Teilen Trikresylphosphat und 1 Teil Titandioxyd vermischt. Die so erhaltene Masse war vollkommen

gleichmäßig gefärbt und wies in der Folge keinerlei Wandern des Farbstoffs auf.

Beispiel 2

Das Tonerdetrihydrat, dessen Herstellung im Beispiel 1 beschrieben ist, wurde in wäßrigem Medium im Autoklav 1 Stunde auf 210° erhitzt und so in das Monohydrat übergeführt, das nach dem Waschen und Trocknen bei 100° eine scheinbare Dichte von 0,065 und eine Ölaufnahme von 120 ccm auf 100 g (gemessen nach der Methode von Gardner und Colmann) aufwies.

Das Monohydrat wurde 100 Minuten auf 480 bis 500° erhitzt, wonach die erhaltene Tonerde in einem Bad von Ecarlat Foulon DH (Nr. 443 des britischen Farbindex Bradford, 1924 und 1928), das 10 g Farbstoff und 4 g H_2SO_4 im Liter enthielt, gefärbt. Der Farbstoffanteil betrug ungefähr 10%, bezogen auf die zu färbende Tonerde.

Das erhaltene Pigment verteilte sich sehr leicht in Kunststoffen, und die Untersuchung der so gefärbten plastischen Massen ergab, daß es, bei gleichem Farbstoffgehalt der Tonerde, eine intensivere Färbekraft aufwies als die aus anderen Tonerdehydraten hergestellten Pigmente.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung tonerdehaltiger Pigmente durch entwässerndes Erhitzen wasserhaltigen Aluminiumoxyds und adsorptives Anfärben des entwässerten Produktes, dadurch gekennzeichnet, daß ein reines Tonerdehydrat durch Erhitzen auf 200 bis 575° derart einer unvollständigen Dehydratisierung unterworfen wird, daß es noch mindestens 0,5%, jedoch höchstens 18% Hydratwasser enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydratwassergehalt nach dem Dehydratisieren 1 bis 12% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Tonerdehydrat mit einem Gehalt von mehr als einem Molekül H_2O auf ein Molekül Al_2O_3 derart erhitzt wird, daß es danach noch über 1% Hydratwasser enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die dem unvollständigen Dehydratisieren zu unterwerfende Tonerde ganz oder zum Teil aus Tonerdemonohydrat in Form von Mikrokristallen besteht, deren größter Durchmesser unterhalb von 2 μ liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dem unvollständigen Dehydratisieren zu unterwerfende Tonerde ganz oder zum Teil aus Tonerdetrihydrat in Form von Mikrokristallen besteht, deren größter Durchmesser unterhalb von 500 m μ liegt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 484 969.